

19 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 198 44 645 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/02**  
C 08 F 259/08

21 Aktenzeichen: 198 44 645.4  
22 Anmeldetag: 29. 9. 98  
43 Offenlegungstag: 1. 4. 99

DE 198 44 645 A 1

30 Unionspriorität:  
09-266688 30. 09. 97 JP

71 Anmelder:  
Aisin Seiki K.K., Kariya, Aichi, JP

74 Vertreter:  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

72 Erfinder:  
Nezu, Shinji, Obu, Aichi, JP; Ito, Naoki, Chiryu,  
Aichi, JP; Yamada, Chiaki, Hekinan, Aichi, JP; Kato,  
Michiaki, Nishikamo, Aichi, JP; Asukabe, Michio,  
Chiryu, Aichi, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Festkörper-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen und Verfahren zu deren Herstellung

57 Es wird eine kostengünstige Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen zur Verfügung gestellt, deren Wassergehalt so ausgesteuert ist, daß er keine übermäßige Benetzung der Elektrodenkatalysatoren verursacht. Die Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen ist filmartig und besteht aus einem synthetischen Harz, welches Hauptketten mit einer Copolymerstruktur aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff und Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden, vernetzten Polymer eines olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines diolefinischen Kohlenwasserstoffs umfaßt. Da die das synthetische Harz für die Membran aufbauenden Seitenketten vernetzt sind, besitzt die Membran einen kontrollierten Wassergehalt und einen geeigneten Grad an Wasserabweisungsvermögen.

DE 198 44 645 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Festkörper-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen und auf ein Verfahren zu deren Herstellung.

Eine Brennstoffzelle vom Polyelektrolyt-Typ umfaßt eine kathodische Gasdiffusionselektrode, eine anodische Gasdiffusionselektrode und eine Festkörper-Polyelektrolytmembran, wobei Sauerstoffgas und Wasserstoffgas jeweils der Kathode und der Anode zugeführt werden, um elektrische Energie zwischen den beiden Elektroden abzunehmen. Dabei ist es die Funktion der Polyelektrolytmembran, Wasserstoffionen, die sich an der anodischen Gasdiffusionselektrode gebildet haben, zu der kathodischen Gasdiffusionselektrode zu transportieren. An der kathodischen Gasdiffusionselektrode reagieren die dorthin transportierten Wasserstoffionen mit Sauerstoffgas und Elektronen unter Erzeugung von Wasser.

Die Leistungsfähigkeit der Zelle hängt ab beispielsweise von der katalytischen Aktivität des Katalysators, der in der jeweiligen Gasdiffusionselektrode verwendet wird, der Gasdiffusionsfähigkeit der jeweiligen Elektrode, der Leitfähigkeit der Wasserstoffionen der Feststoff-Polyelektrolytmembran. Wenn die Feststoff-Polyelektrolytmembran in der Zelle einen höheren Grad der Leitfähigkeit von Wasserstoffionen besitzt, kann daher der innere Widerstand der Zelle geringer sein, was zur höheren Leistungsfähigkeit einer derartigen Zelle führt.

Die Feststoff-Polyelektrolytmembran wird hergestellt, indem aus einem Harz mit einer Ionenaustauschfunktion Filme gebildet werden und die Membran mit einem höheren Grad an Ionenaustauschkapazität kann einen höheren Grad an Ionenleitfähigkeit aufweisen. Im Vergleich mit anderen Zellen ist die Brennstoffzelle vom Feststoff-Polyelektrolyttyp kompakter und produziert eine größere Energiemenge. Daher wird diese zukünftig als Energiequelle für Elektrofahrzeuge weitgehend beachtet werden.

In früher hergestellten Brennstoffzellen vom Feststoff-Polyelektrolyttyp wurde eine Ionenaustauschmembran als Elektrolytmembran eingesetzt, die hergestellt wurde, indem man Styrol- und Divinylbenzolmonomere in ein Verstärkungsgewebe infiltrierte und danach copolymerisierte. Die Ionenaustauschmembran ist jedoch unpraktisch, da deren Haltbarkeit extrem schlecht ist. Danach wurden Perfluorsulfonsäure-Membranen allgemein verwendet (Handelsbezeichnung Nafion) die von DuPont entwickelt wurden.

Die Perfluorsulfonsäure-Membranen besitzen gute Ionenleitfähigkeit und Haltbarkeit. Da sie jedoch aus einem Fluorharz gebildet sind, sind sie äußerst teuer und stellen eine ernsthafte Beschränkung im Hinblick auf die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen vom Feststoff-Polyelektrolyttyp für elektrische Fahrzeuge dar. Daher wurden verschiedene Untersuchungen gemacht, um billige Elektrolytmembranen zu entwickeln, die das vorstehende Nafion ersetzen können. Es wird jedoch angenommen, daß die Kohlenwasserstoff-Polymerketten von Elektrolytmembranen, die im wesentlichen ein Kohlenwasserstoffharz umfassen durch Peroxide oder aktive Radikale, welche als Zwischenprodukte bei der Elektrodenreaktion gebildet werden, abgebaut werden. Es wurde berichtet, daß bei Verwendung derartiger Elektrolytmembranen in Zellen die Zelleistung unmittelbar nach Inbetriebnahme der Zellen absinkt.

Im Unterschied dazu wurden erfindungsgemäß Ionenaustausch-Polymermembranen entwickelt. Die Membranen werden hergestellt, indem Styrol, das ein Kohlenwasserstoffmonomer ist, in einen Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymerharzfilm, der einen kostengünstigen beliebigen Film darstellt, durch Bestrahlungspolymerisation, gefolgt

von der Sulfonierung des entstehenden Films eingebaut wird. Die Membranen funktionieren gut als Feststoff-Elektrolytmembranen für Brennstoffzellen vom Polyelektrolyttyp. Tatsächlich wurde festgestellt, daß die Zellen, die die Ionenaustausch-Polymermembranen umfassen und von der Anmelderin entwickelt wurden eine größere Energieerzeugung möglich machen, als diejenigen, die Nafion umfassen. In Haltbarkeitsuntersuchungen während eines kontinuierlichen Betriebs hielten die Zellen etwa 600 Stunden lang. So sind die Ionenaustausch-Polymermembranen billig und besitzen sowohl hohe Ionenleitfähigkeit als auch hohe Haltbarkeit.

Die durch Pflropfung eines derartigen Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymerharzfilms mit Styrol durch Bestrahlungspolymerisation, und durch nachfolgenden Einbau von Sulfonsäuregruppen hergestellten Polyelektrolytmembranen besitzen jedoch einen extrem hohen Wassergehalt. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung eines Polyelektrolyts dieses Typs in der Polyelektrolytmembran einer Brennstoffzelle und bei ungenügendem Wasserabweisungsvermögen der Katalysatorschichten der Gasdiffusionselektroden in der Zelle, die Zellelektroden, insbesondere die Kathode, an der durch die Brennstoffzellenreaktion Wasser entwickelt wird, stark benetzt werden und das Problem der Leistungsverringerung verursachen. Zur Vermeidung dieses Problems ist es wirksam, ein wasserabweisendes Harz wie Teflon oder dergleichen den Katalysatorschichten der Elektrode zuzugeben. Dies ist jedoch ungünstig, da es die Leistungsfähigkeit der Zelle herabsetzt. Der Grund dafür ist, daß das zugegebene Harz die Diffusionsfähigkeit des den Elektroden zugeführten Gases behindert und daher den Widerstand der Elektroden erhöht.

Unter Berücksichtigung der vorstehend festgestellten Tatsachen ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine kostengünstige Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen bereitzustellen, deren Wassergehalt derart gesteuert wird, daß er keine übermäßige Benetzung der Elektrodenkatalysatoren verursacht.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäße Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen gelöst.

Die erfindungsgemäße Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen ist filmartig und aus einem synthetischen Harz hergestellt, das Hauptketten mit einer Copolymer-Struktur aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff sowie Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden, vernetzten Polymer aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem diolefinischen Kohlenwasserstoff umfaßt.

Vorzugsweise bestehen die Hauptketten aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol.

In dem synthetischen Harz ist der Anteil der Seitenketten vorzugsweise 10 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Hauptkettenkomponente.

Es ist ferner bevorzugt, daß die Feststoff-Polyelektrolytmembran eine Ionenaustauschkapazität von 1,0 bis 3,5 Milliäquivalente/Gramm und ein Wassergehalt von 30 bis 200% aufweist.

Die Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen bereit, welches aufweist einen Pflropfschritt, bei dem ein filmartiges Copolymer aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff bestrahlt wird, gefolgt von der Kontaktierung und der Reak-

tion des bestrahlten Copolymerfilms mit einem polymerisierenden olefinischen Kohlenwasserstoff und einem polymerisierenden diolefinischen Kohlenwasserstoff, wodurch Seitenketten von vernetzten, gepfropften Polymerketten des olefinischen Kohlenwasserstoffs und des diolefinischen Kohlenwasserstoffs in dem Copolymer gebildet werden sowie einen Schritt zur Einführung von Sulfonsäuregruppen in die Seitenketten des entstehenden vernetzten, gepfropften Polymers.

Bei dem Verfahren bestehen die Hauptketten des Copolymer vorzugsweise aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol.

Die Bestrahlungsdosis liegt vorzugsweise im Bereich von  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (1 bis 100 KGy).

Weiter ist es bevorzugt, den Pfropfschritt bei einer Temperatur von nicht mehr als dem Siedepunkt des polymerisierenden olefinischen aromatischen Kohlenwasserstoffs durchzuführen.

Ferner ist es bevorzugt, während des Schritts zur Einführung von Sulfonsäuregruppen Sulfonsäuregruppen in die Seitenketten unter Verwendung von Fluorsulfonsäure oder Chlorsulfonsäure einzuführen.

Die Erfindung stellt ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen zur Verfügung, das aufweist die Bestrahlung eines filmtartigen Copolymers aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff, gefolgt von der Kontaktierung des bestrahlten Copolymers mit einem polymerisierenden, Sulfonsäuregruppen aufweisenden, olefinischen aromatischen Kohlenwasserstoff und einem polymerisierenden, diolefinischen aromatischen Kohlenwasserstoff, wodurch die Seitenketten aus vernetzten gepfropften Polymerketten des Sulfonsäuregruppen aufweisenden, olefinischen aromatischen Kohlenwasserstoffs und des diolefinischen aromatischen Kohlenwasserstoffs in dem Copolymer gebildet werden.

Vorzugsweise bestehen bei diesem Verfahren die Hauptketten des Copolymers aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol.

Die Bestrahlungsdosis liegt vorzugsweise im Bereich von  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (1 bis 100 KGy).

Es ist ferner bevorzugt, den Pfropfschritt bei einer Temperatur von nicht mehr als dem Siedepunkt des polymerisierenden olefinischen aromatischen Kohlenwasserstoffs durchzuführen.

Im folgenden werden die Zeichnungen kurz beschrieben.

Fig. 1 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen der Spannung und der Stromdichte der gemäß Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Zellen zeigt.

Fig. 2 ist ein Graph, der die zeitabhängige Variation der Spannung der Zelle von Beispiel 1 zeigt, welche in einem Haltbarkeitstest untersucht wurde.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Die Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen gemäß der Erfindung besteht aus Hauptketten eines Copolymers eines olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines olefinischen Perfluorkohlenstoffs und aus Seitenketten eines Sulfonsäureketten aufweisenden, vernetzten olefinischen Kohlenwasserstoffs.

Die Hauptketten, aus denen die Feststoff-Polyelektrolyt-

membran aufgebaut ist, sind die Basis der Membran und sie bestehen aus einem Copolymer eines olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines olefinischen Perfluorkohlenstoffs.

Im Gegensatz dazu sind Polymere, deren Hauptkette lediglich aus einem Fluorpolymer ohne eine olefinische Kohlenwasserstoffkomponente besteht, ungünstig. Beispielsweise werden Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere (FEP), Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymere (PFA) und dergleichen bei Bestahlung in starkem Maße in ihren Polymer-Hauptketten gespalten, und folglich verlieren die bestrahlten Filme aus diesen Polymeren in starkem Maße ihre mechanische Festigkeit sogar vor ihrer Pfpfropfung. Nach Pfpfropfung verlieren die Filme darüber hinaus in noch stärkerem Maße ihre mechanische Festigkeit. Folglich sind die Elektrolytmembranen der gepfropften Copolymerfilme extrem brüchig und schwach und sind nicht geeignet für Brennstoffzellen vom Polyelektrolyt-Typ. Selbst bei Verwendung in Brennstoffzellen vom Polyelektrolyt-Typ bilden die gepfropften Copolymerfilme das folgende Problem. Die Seitenkettenkomponente, welche Ionenaustauschgruppen aufweist, die durch die Pfpfropreaktion eingeführt wurden, lösen sich in Wasser und werden darin abgespalten, wobei das Wasser den Zellen aus einer externen Quelle während des Zellbetriebs zugeführt wird oder es wird den Zellen während der Brennstoffzellreaktion während des Zellbetriebs gebildet.

Nach Bestrahlung besitzt der erfindungsgemäße Copolymerfilm mit den speziellen Hauptketten aktive Stellen für die Pfpfropfpolymerisation und der Copolymerfilm wird in diesem Zustand mit einem olefinischen Kohlenwasserstoff unter Bildung von Seitenketten und mit einem diolefinischen Kohlenwasserstoff zum Aufbau von vernetzenden Bindungen zwischen den Seitenketten gepfropft. In dem gepfropften Copolymerfilm sind die vernetzten Seitenketten an die Hauptketten gebunden. Insbesondere werden bei der Pfpfropfpolymerisation zur Vernetzung des Copolymers, die in Gegenwart des diolefinischen Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird, die Moleküle der Seitenketten zuverlässig miteinander vernetzt, so daß die Bindung zwischen der Hauptkette und den Seitenketten der gepfropften Polymere, in die später Sulfonsäuregruppen eingeführt werden, sichergestellt ist. Folglich kann der Copolymerfilm eine Ionenaustauschmembran mit guter mechanischer Festigkeit und Hydrophilizität sein. Zusätzlich besitzen die hydrophilen Seitenketten mit den Ionenaustauschgruppen in der Ionenaustauschmembran des Copolymerfilms eine verzögerte Wasserlöslichkeit bei Verwendung der Membran in Brennstoffzellen und die Membran wird in den Zellen nicht in Mitleidenschaft gezogen.

Der olefinische Kohlenwasserstoff zur Bildung der Seitenketten ist vorzugsweise eine aromatische Verbindung, in die Sulfonsäuregruppen leicht eingeführt werden können. Beispielsweise beinhaltet er Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol u.ä. Bevorzugt ist auch der diolefinische Kohlenwasserstoff aromatisch, wie etwa Divinylbenzol u.ä.

In der erfindungsgemäßen Polyelektrolytmembran ist es wünschenswert, daß die Seitenkettenkomponente im Bereich von 10 bis 150 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Hauptkettenkomponente liegt. Wenn der Anteil der Seitenketten kleiner als 10 Gewichtsteile ist, ist die Menge der Sulfonsäuregruppen gering, die in die Membran eingebaut werden kann, und die Membran kann folglich nicht die Funktion eines Elektrolyten erfüllen. Im Gegensatz dazu ist die Funktionalität der Hauptketten verringert und folglich die Festigkeit der Membran unvorteilhafterweise herabgesetzt, wenn der Anteil der Seitenketten mehr als 150 Gewichtsteile beträgt.

In die Seitenketten werden Sulfonsäuregruppen eingebaut. Im allgemeinen werden sie in die aromatischen Ringe der Seitenketten als Substituenten eingebaut, wodurch der Polymermembran die Funktion eines Polyelektrolyten verliehen wird. Vorzugsweise besitzt das Polymermembran mit den so eingebauten Sulfonsäuregruppen eine Ionenaustauschkapazität von 1,0 bis 3,5 Milliäquivalenten/Gramm, wenn sie als Elektrolytmembran in Brennstoffzellen verwendet wird.

Die Polymermembran besitzt bevorzugt einen Wassergehalt von 30 bis 200%, da sie so gute Leistungsmerkmale bei Verwendung als Elektrolytmembran in Brennstoffzellen aufweist.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Feststoff-Elektrolytmembran umfaßt einen Pffropfschritt und einen Schritt zur Einführung von Sulfonsäuregruppen. In dem Pffropfschritt wird ein filmartiges Copolymer aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff bestrahlt, so daß er aktive Bereiche für die Pffropfpolymerisation aufweist und danach wird es mit einer Mischung eines polymerisierenden olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines polymerisierenden diolefinischen Kohlenwasserstoffs kontaktiert und umgesetzt, wodurch die Seitenketten aus vernetzten, gepfropften Polymerketten des olefinischen Kohlenwasserstoffs und des diolefinischen Kohlenwasserstoffs in dem Copolymer gebildet werden. Die Seitenketten der gepfropften Polymere sind durch das Diolefin vernetzt.

Die Strahlungsdosis beträgt vorzugsweise  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (1 bis 100 KGy) da diese die Hauptketten des filmartigen Copolymers nicht zersetzt, sondern vorteilhafterweise die aktiven Bereiche für die Pffropfpolymerisation ausbildet. Die Pffropfpolymerisation wird vorzugsweise bei einer Temperatur von nicht mehr als dem Siedepunkt der verwendeten Monomere durchgeführt.

In dem Schritt zur Einführung von Sulfonsäuregruppen wird der entstehende Copolymerfilm mit Seitenketten aus vernetzten, gepfropften Polymeren mit Fluorsulfonsäure oder Chlorsulfonsäure kontaktiert, wodurch Sulfonsäuregruppen in den Film eingebaut werden.

Die Sulfonsäuregruppen können vorher in den olefinischen Kohlenwasserstoff und den diolefinischen Kohlenwasserstoff eingebaut werden, welche die vernetzten Seitenketten bilden sollen und die Sulfonsäuregruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffe können für die Pffropfpolymerisation eingesetzt werden. In diesem Fall können die Sulfonsäuregruppen in das filmartige Copolymer in einem Schritt der Pffropfpolymerisation eingebaut werden. In dem Schritt der Pffropfpolymerisation können die Sulfonsäuregruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffe mit olefinischen Kohlenwasserstoffen kombiniert werden, welche keine Sulfonsäuregruppe aufweisen, so daß die Ionenaustauschkapazität des Copolymerfilms kontrolliert wird.

Der so hergestellte Feststoff-Polyelektrolytfilm weist vernetzte Seitenketten auf, in denen die Konformation der Ionenaustauschgruppen durch die vernetzte Struktur der Seitenketten eingeschränkt ist, wodurch verhindert wird, daß eine große Menge an Wasser in den Elektrolytfilm eindringen kann. Da die Ionenaustauschgruppen aufweisenden Seitenketten vernetzt sind, wird zusätzlich deren Bewegung kontrolliert. Daher wird angenommen, daß die Oberfläche der Membran dennoch die Eigenschaften einer hydrophoben Hauptkettenkomponente besitzen kann, oder daß die Oberfläche der Membran hydrophob gehalten wird, so daß sie einen geringeren elektrischen Widerstand besitzt.

Im Gegensatz zu der erfindungsgemäßen Polyelektrolytmembran weisen herkömmliche Polyelektrolytmembranen mit nicht vernetzten Seitenketten einen großen Wassergehalt

zwischen 100 und 200% auf, wenn deren Zusammensetzung so gesteuert wird, daß sie eine Wasserstoffionen-Leitfähigkeit entsprechend der von Nafion besitzen. Unter dieser Voraussetzung werden die Oberflächen der Membranen vollständig mit Wasser benetzt. In den herkömmlichen Polyelektrolytmembranen ist die Hauptkettenkomponente mit den Ionenaustauschgruppen nicht eingeschränkt. Daher wird angenommen, daß bei Eindringen von Wasser in die Membranen die Seitenketten deformiert und gedehnt bzw. gebogen werden, und eine stabilere Konformation einnehmen, wodurch die Membranen eine große Menge an Wasser absorbieren und beibehalten. Aus diesen Gründen muß eine große Menge an Wasserabweisungsmittel der Gasdiffusionsselektrode in der Zelle mit der herkömmlichen Elektrolytmembran zugegeben werden. Im Gegensatz dazu erfordert die Feststoff-Polyelektrolytmembran der Erfindung kein Wasserabweisungsmittel zur Herabsetzung ihres elektrischen Widerstands. Die Membran besitzt geeignetes Wasserabweisungsvermögen, während sie einen gesteuerten Wassergehalt aufweist.

Die Erfindung wird konkret unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben, die jedoch nicht zur Einschränkung des Erfindungsumfangs interpretiert werden sollten.

#### Beispiel 1

Ein Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymerharzfilm (Dicke: 50  $\mu\text{m}$ ) wurde mit  $\gamma$ -Strahlen bei einer Dosis von  $5 \times 10^3 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (5 KGy) in Luft bei Raumtemperatur bestrahlt und dann mit einer Mischung aus 95 Teilen Styrol und 5 Teilen Divinylbenzol bei 60°C zwei Stunden lang kontaktiert. Der Mischung war Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff vollständig entfernt worden. Der Copolymerfilm wurde so mit den Monomeren gepfropft. Der entstehende Film wurde nach Waschen und Trocknen dann mit einer Mischung aus 5 Teilen Chlorsulfonsäure und 60 Teilen Dichlorethan bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre eine Stunde lang kontaktiert, wodurch der Film sulfoniert wurde. Danach wurde dieser mit Wasser bei 90°C eine Stunde lang gewaschen. Der so bearbeitete Film besaß eine Ionenaustauschkapazität von 1,75 Milliäquivalenten/g und einen Wassergehalt von 66% bei Raumtemperatur.

Gemäß einem Vergleichsbeispiel wurde eine Vergleichsprobe auf gleiche Weise wie oben beschrieben hergestellt, außer daß der Harzfilm lediglich mit Styrol gepfropft wurde, aber nicht mit der Mischung aus 95 Teilen Styrol und 5 Teilen Divinylbenzol. Die Vergleichsprobe besaß eine Ionenaustauschkapazität von 1,80 Milliequivalenten/g und einen Wassergehalt von 120% bei Raumtemperatur.

Bahnen aus kommerziell erhältlichem Kohlepapier wurden mit einer Teflon-Dispersion beschichtet, gebacken und wasserabweisend gemacht. Eine Oberfläche jeder Bahn wurde mit einer Mischung aus kommerziell erhältlichem, platintragendem Kohlenstoff (Platingewicht: 40%), einer kommerziell erhältlichen Nafion-Lösung und Isopropanol in einer Menge von 0,35 mg Platin/cm<sup>2</sup> beschichtet, um Gasdiffusionselektroden herzustellen.

Die Gasdiffusionselektroden wurden als Kathode und Anode verwendet und mit der hier hergestellten Elektrolytmembran durch Heißverpressen kombiniert, um Brennstoffzellen zu konstruieren. Zum Vergleich der Brennstoffzelle mit der Elektrolytmembran von Beispiel 1 gemäß der Erfindung mit derjenigen, die die vergleichsweise Elektrolytmembran des Vergleichsbeispiels aufwies, wurde die V-I-Eigenschaft der Zellen bei einem Wasserstoffdruck von 2,5 Atmosphären (Nutzung: 80%), einem Luftdruck von 2,5 Atmosphären (Nutzung: 40%) und einer Zelltemperatur von

80°C gemessen.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, konnte die Zelle mit der Elektrolytmembran von Beispiel 1, deren Wassergehalt geringer war, selbst in dem Bereich hoher Stromdichte gut betrieben werden, aber die Zelle mit der Elektrolytmembran des Vergleichsbeispiels, deren Wassergehalt höher war, konnte dort nicht betrieben werden, da ihr Spannungsabfall in dem Bereich hoher Stromdichte groß war. Der Wassergehalt der Elektrolytmembran des Vergleichsbeispiels war zu hoch und das Wasserabweisungsvermögen der Membran auf ihrer Oberfläche war schlecht. Es wird angenommen, daß in der Zelle mit der Vergleichselektrolytmembran zuviel Wasser gebildet wurde oder aus der externen Quelle, die um den Platinkatalysator herum existiert, zugeführt wurde, so daß sie die Gasdiffusion in die Zelle beeinträchtigte, wodurch die Leistungsfähigkeit der Zelle verschlechtert wurde.

### Beispiel 2

Die Zelle von Beispiel 1 wurde in einem kontinuierlichen Betriebstest bei einem Wasserstoffdruck von 1 Atmosphäre (Nutzung: 80%), einem Sauerstoffdruck von 1 Atmosphäre (Nutzung: 80%), einer Stromdichte von 0,6 A/cm<sup>2</sup> und einer Zelltemperatur von 70°C untersucht. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, brach die Membran in der Zelle während des kontinuierlichen Betriebs von bis zu 2650 Stunden nicht und es zeigte sich kein Leistungsabfall durch Anstieg des Widerstandes. Aus Fig. 2 sind diskontinuierliche Punkte in einem Zyklus von 10 bis 100 Stunden ersichtlich. Diese weisen auf eine Verstopfung der Gasstromleitung mit Wasser während des kontinuierlichen Betriebs hin, so daß sich die Spannung der getesteten Zelle verringerte und der Kreislauf in diesem Zyklus augenblicklich geöffnet wurde und der durch die Zelle fließende Strom unterbrochen wurde, wodurch Wasser abgeführt wurde um die Zellspannung wiederherzustellen. Daher bedeuten die diskontinuierlichen Punkte in Fig. 2 keine Verschlechterung der Elektrolytmembran in der getesteten Zelle.

Wie vorstehend detailliert beschrieben wurde, besitzt die Feststoff-Polyelektrolytmembran der Erfindung einen kontrollierten Wassergehalt und einen geeigneten Grad an Wasserabweisungsvermögen, während sie eine gute Haltbarkeit und gute Leistungsmerkmale aufweist und vorteilhaft in Brennstoffzellen verwendet wird.

Während die Erfindung detailliert unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es dem Fachmann klar, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemacht werden können.

### Patentansprüche

1. Filmartige Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen aus einem synthetischen Harz, welches Hauptketten mit einer Copolymerstruktur eines olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines olefinischen Perfluorkohlenstoffs sowie Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden, vernetzten Copolymer eines olefinischen Kohlenwasserstoffs und eines diolefinischen Kohlenwasserstoffs umfaßt.
2. Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die Seitenketten aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol bestehen.

3. Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen nach Anspruch 1, wobei die Seitenkettenkomponente 10 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Hauptkettenkomponente beträgt.

4. Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen nach Anspruch 1, welche eine Ionenaustauschkapazität von 1,0 bis 3,5 Milliäquivalenten/g besitzt.

5. Feststoff-Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen nach Anspruch 1, welche einen Wassergehalt von 30 bis 200% besitzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen, welches umfaßt:

einen Pfropfschritt, bei dem ein filmartiges Copolymer aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff bestrahlt wird, gefolgt von der Kontaktierung des so bestrahlten Copolymerfilms mit einem polymerisierenden, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoff und einem polymerisierenden, diolefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoff, wodurch Seitenketten aus vernetzten, gepfropften Polymerketten des olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs und des diolefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs, in dem Copolymer gebildet werden, und

einen Schritt zur Einführung von Sulfonsäuregruppen in die Seitenketten, bei dem Sulfonsäuregruppen in die Seitenketten des entstehenden, vernetzten, gepfropften Polymers eingeführt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 6, wobei die Hauptketten des Copolymers aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol bestehen.

8. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 6, wobei die Bestrahlungsdosis im Bereich von  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (1 bis 100 KGy) beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 6, wobei der Pfropfschritt bei einer Temperatur von nicht mehr als dem Siedepunkt des polymerisierenden, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 6, wobei der Schritt zur Einführung von Sulfonsäuregruppen darin besteht, daß Sulfonsäuregruppen in die Seitenketten des Copolymers durch Verwendung von Fluorsulfonsäure oder Chlorsulfonsäure eingeführt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen, welches aufweist die Bestrahlung eines filmartigen Copolymers aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem olefinischen Perfluorkohlenstoff, gefolgt von der Kontaktierung des so bestrahlten Copolymers mit einem polymerisierenden, Sulfonsäuregruppen aufweisenden, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoff und einem polymerisierenden, diolefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoff, wodurch Seitenketten aus vernetzten, gepfropften Polymerketten des Sulfonsäuregruppen aufweisenden, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs und des diolefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs in dem Copolymer ausgebildet werden.

werden.

12. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 11, wobei die Hauptketten des Copolymers aus einem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer oder einem Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer und die Seitenketten aus einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol oder einem Sulfonsäuregruppen aufweisenden Copolymer aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Divinylbenzol bestehen.

13. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 11, wobei die Bestrahlungsdosis im Bereich von  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$  (1 bis 100 KGy) beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung von Feststoff-Polyelektrolytmembranen für Brennstoffzellen nach Anspruch 11, wobei der Pfropfschritt bei einer Temperatur von nicht mehr als dem Siedepunkt des polymerisierenden, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird.

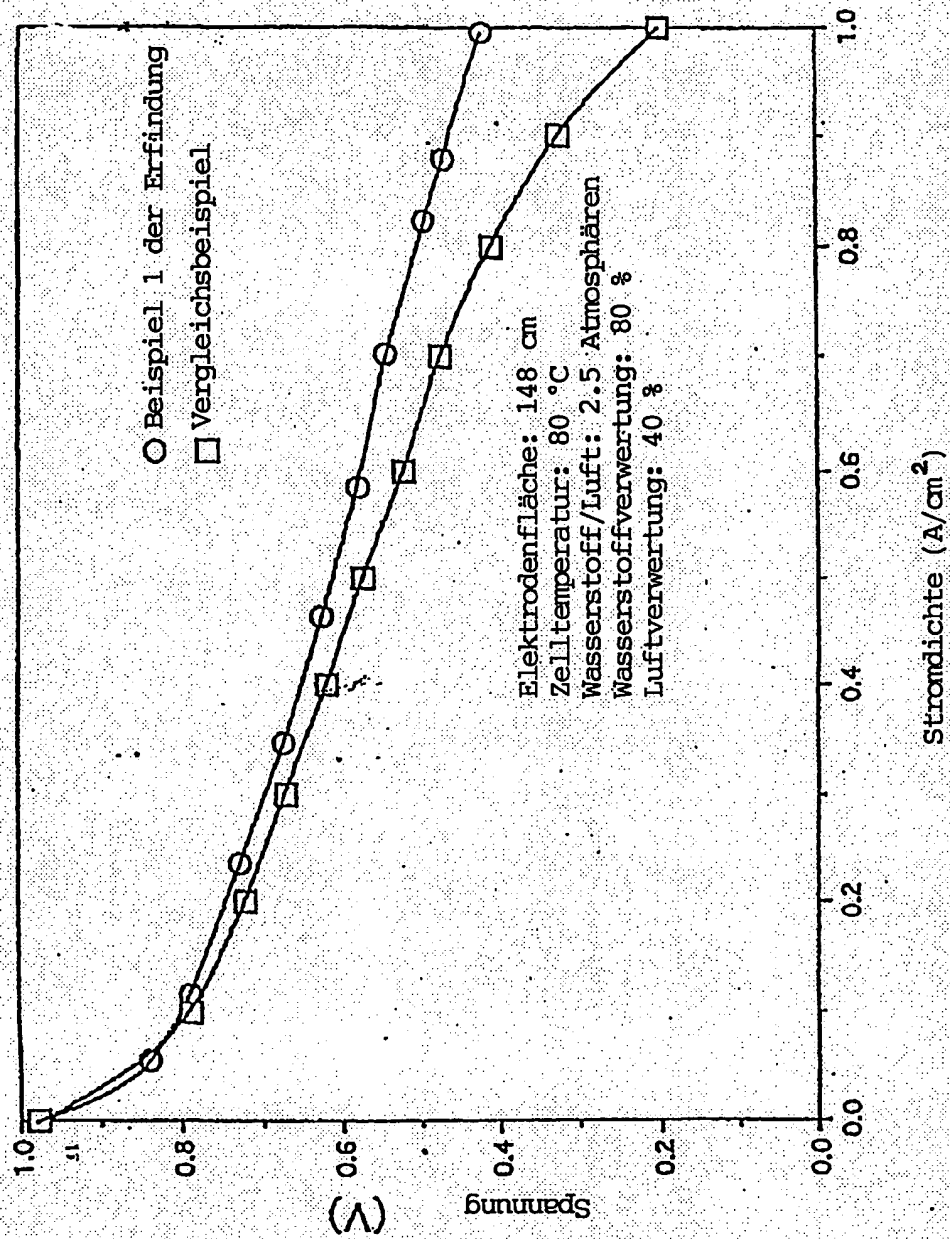
---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---



**Fig. 1**



**Fig. 2**